

FORMED BODY OF HYDRAULIC COMPOSITION

Publication number: JP2001026485

Publication date: 2001-01-30

Inventor: UCHIDA KIYOHIKO; SHIODA HIROO; OZAWA SATOSHI; SHIMADA YASUHIKO

Applicant: SUMITOMO OSAKA CEMENT CO LTD

Classification:

- international: C04B28/00; C04B41/69; C04B28/00; C04B41/60;
(IPC1-7): C04B41/69; C04B28/00; C04B24/26;
C04B28/00; C04B999/99999

- European:

Application number: JP19990199009 19990713

Priority number(s): JP19990199009 19990713

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2001026485

PROBLEM TO BE SOLVED: To simultaneously impart mechanical processability and wear resistance by press forming a hydraulic composition comprising a hydraulic powder, a non-hydraulic powder having an average particle size smaller by at least one figure than that of the hydraulic powder and an agent capable of improving processability, and hardening it by being cured so as to form a metal coating or the like on the surface of the cured material. **SOLUTION:** The hydraulic composition is prepared by incorporating 2 to 18 pts.wt. an agent (vinyl acetate or the like) capable of improving processability into 100 pts.wt. of a mixed powder comprising 50 to 90 wt.% a hydraulic powder (calcium silicate, portland cement or the like, an average particle size is in the range of about 10 to 40 μ m, and the plain specific surface area is \geq about 2,500 cm^2/g) and 10 to 50 wt.% of a non-hydraulic powder (calcium hydroxide or the like) having an average particle size of $\leq 1/10$ of the average particle size of the hydraulic powder. Then, a formed body is obtained by, if necessary, after adding water to the composition, mixing, press forming and hardening by curing, and a metal coating or a metal compound coating is formed on the surface of the formed body. At this time, the kind of the coating is freely determined according to the purpose of use.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-26485

(P2001-26485A)

(43)公開日 平成13年1月30日 (2001.1.30)

(51)IntCl.⁷
C 0 4 B 41/69
28/00
// (C 0 4 B 28/00
24:26
).

識別記号

F I
C 0 4 B 41/69
28/00

テ-73-ト⁸ (参考)
4 G 0 1 2
4 G 0 2 8

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全7頁)

(21)出願番号 特願平11-199009
(22)出願日 平成11年7月13日 (1999.7.13)

(71)出願人 000183266
住友大阪セメント株式会社
東京都千代田区神田美士代町1番地
(72)発明者 内田 清彦
千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セメント株式会社建材事業部内
(72)発明者 潤田 博夫
千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セメント株式会社建材事業部内
(74)代理人 100065215
弁理士 三枝 英二 (外8名)

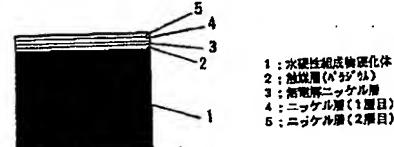
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水硬性組成物成形体

(57)【要約】

【課題】水硬性組成物から得られる硬化体に、機械加工性能と耐摩耗性を同時に付与し、耐摩耗性が要求される部位にも適用可能であって、しかも成形加工が容易な水硬性組成物成形体を提供する。

【解決手段】水硬性粉体、該水硬性粉体の平均粒径の1/10以下の平均粒径を有する非水硬性粉体、及び加工性改良剤を含む水硬性組成物を加圧成形し、養生硬化させて得られた成形体の表面に、金属皮膜又は金属化合物皮膜を設けてなる水硬性組成物成形体。



【特許請求の範囲】

【請求項1】水硬性粉体、該水硬性粉体の平均粒径の1/10以下の平均粒径を有する非水硬性粉体、及び加工性改良剤を含む水硬性組成物を加圧成形し、養生硬化させて得られた成形体の表面に、金属皮膜又は金属化合物皮膜を設けてなる水硬性組成物成形体。

【請求項2】水硬性組成物が、水硬性粉体50～90重量%と該水硬性粉体の平均粒径の1/10以下の平均粒径を有する非水硬性粉体10～50重量%からなる混合粉体100重量部、及び加工性改良剤2～18重量部を含有するものである請求項1に記載の水硬性組成物成形体。

【請求項3】加工性改良剤が、酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニルアクリル共重合体樹脂、酢酸ビニルベオバ共重合体樹脂、酢酸ビニルマレート共重合体樹脂、酢酸ビニルエチレン共重合体樹脂、酢酸ビニルエチレン塩化ビニル共重合体樹脂、アクリル共重合体樹脂、アクリルスチレン共重合体樹脂、アクリルシリコーン共重合体樹脂、酢酸ビニルベオバ3元共重合体樹脂及びエポキシ樹脂から選ばれた少なくとも1種類の樹脂である請求項1又は2に記載の成形体。

【請求項4】金属皮膜又は金属化合物皮膜が、湿式めっき、溶射めっき、真空蒸着、スパッタリング、化学蒸着、イオンプレーティング又は活性化反応性蒸着法によって形成されたものである請求項1～3のいずれかに記載の水硬性組成物成形体。

【請求項5】成形体の養生方法が、自然養生、蒸気養生又はオートクレーブ養生である請求項1～4のいずれかに記載の水硬性組成物成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水硬性組成物成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から機械部品用材料としては、その優れた種々の材料特性を生かして金属材料が幅広く利用されているが、近年では技術の進歩により機械部品に対するニーズも高まり、金属材料の欠点を補うべく、焼結セラミックス、プラスチックス等の非金属材料を用いた機械部品も多く利用されている。

【0003】しかしながら、技術革新が進む中で、従来の材料では、多様なニーズに全て対応できないのが現状であり、新たな特性を有する機械部品に使用できる材料が求められている。

【0004】この様な要望に応えるために、新たな材料が開発されており、水硬性組成物により高強度の硬化体を形成し、これを機械部品に適用する技術も各種開示されている。例えば、特開昭61-215239号公報には、セメント質物質と超微粉、高性能減水剤、水及び骨

タル、コンクリートが開示されている。また、特開昭62-52157号公報には、セメント質配合物に金属粒子を含有させて得られる高強度硬化体が記載され、特開平3-137047号公報には、セメント質物質とポリマーとを複合したものが記載されている。しかしながら、これらの硬化体については、セメント質硬化体の脆性、加工性の問題から実用化されるには至っていない。

【0005】この様な問題点を解決すべく、本発明者は種々研究を行った結果、水硬性粉体と、水硬性粉体の平均粒径より1桁以上小さい平均粒子径を有する非水硬性粉体、加工性改良材、成形性改良材等とを組み合わせた水硬性組成物を用いて得られる成形体は、紙送りローラー部品等の機械部品として使用可能な優れた特性を有することを見出し、既に特許出願を行った（特願平11-28137号、特願平11-59310号）。

【0006】しかしながら、これらの水硬性組成物の硬化体は、より高い耐摩耗性が要求される機械部品へ適用するためには、表面硬度を更に向上させる必要がある。また、機械部品に対するニーズは、耐摩耗性の他に、例えば導電性、磁気特性、電磁波遮断性、熱遮断性等多岐に亘っており、従来の水硬性組成物成形体ではこれらを満足させることは不可能である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の主な目的は、水硬性組成物から得られる硬化体に、機械加工性能と耐摩耗性を同時に付与し、耐摩耗性が要求される部位にも適用可能であって、しかも成形加工が容易な水硬性組成物成形体を提供することにある。

【0008】本発明のその他の目的は、該水硬性組成物から得られる成形体に、必要に応じて、更に、導電性、電磁波遮蔽性、光学特性、熱遮蔽性、装飾性等の各種特性を付与することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記した如き課題を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、水硬性粉体と、該水硬性粉体の平均粒径の10分の1以下の平均粒径を有する非水硬性粉体とからなる混合粉体に、加工性改良剤を配合した水硬性組成物を加圧成形した後、養生硬化させて得られる成形体は、優れた加工性、寸法安定性等を有するものとなり、この成形体の表面にめっき層を形成することによって、優れた機械加工性能と同時に、耐摩耗性も向上した成形体を得ることができ、更に、形成するめっき皮膜の種類を選択することによって、該成形体に、導電性、磁気特性、電磁波遮断性、熱遮断性等の各種の特性を付与することも可能となることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明は、下記の水硬性組成物成形体を提供するものである。

1. 水硬性粉体、該水硬性粉体の平均粒径の1/10以

を含む水硬性組成物を加圧成形し、養生硬化させて得られた成形体の表面に、金属皮膜又は金属化合物皮膜を設けてなる水硬性組成物成形体。

2. 水硬性組成物が、水硬性粉体50～90重量%と該水硬性粉体の平均粒径の1/10以下の平均粒径を有する非水硬性粉体10～50重量%からなる混合粉体100重量部、及び加工性改良剤2～18重量部を含有するものである上記項1に記載の水硬性組成物成形体。

3. 加工性改良剤が、酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニルアクリル共重合体樹脂、酢酸ビニルペオバ共重合体樹脂、酢酸ビニルマレート共重合体樹脂、酢酸ビニルエチレン共重合体樹脂、酢酸ビニルエチレン塩化ビニル共重合体樹脂、アクリル共重合体樹脂、アクリルスチレン共重合体樹脂、アクリルシリコーン共重合体樹脂、酢酸ビニルペオバ3元共重合体樹脂及びエポキシ樹脂から選ばれた少なくとも1種類の樹脂である上記項1又は2に記載の成形体。

4. 金属皮膜又は金属化合物皮膜が、湿式めつき、溶射めつき、真空蒸着、スパッタリング、化学蒸着、イオンプレーティング又は活性化反応性蒸着法によって、形成されたものである上記項1～3のいずれかに記載の水硬性組成物成形体。

5. 成形体の養生方法が、自然養生、蒸気養生又はオートクレーブ養生である上記項1～4のいずれかに記載の水硬性組成物成形体。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明では、成形体を製造するための水硬性組成物として、水硬性粉体、非水硬性粉体及び加工性改良剤を含む組成物を用いる。

【0012】以下、本発明で用いる水硬性組成物に配合する各成分、及び該組成物による成形体の製造方法について説明する。

水硬性組成物

(1) 水硬性粉体：本発明で用いる水硬性粉体とは、水と接觸して硬化する粉体であり、例えば、珪酸カルシウム、カルシウムアルミニート、カルシウムフルオロアルミニート、カルシウムサルファアルミニート、カルシウムアルミニフェライト、リン酸カルシウム、半水又は無水石膏、自硬性を有する生石灰等の各粉体、これらの粉体の2種類以上の混合物粉体等を例示できる。その代表例としては、ポルトランドセメント等の粉体を挙げることができる。水硬性粉体は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。

【0013】該水硬性粉体は、平均粒径10～40μm程度のものが好ましく、成形体の強度に関する水硬性粉体の確保上、ブレーン比表面積が2500cm²/g以上であることが好ましい。

【0014】水硬性粉体の配合量は、該水硬性粉体と非水硬性粉体の合計量を100重量%として、50～90重量%程度とすることが適当であり、65～75重量%

程度とすることが好ましい。水硬性粉体の配合量が少なすぎる場合には、強度、充填率等が低くなり、一方、水硬性粉体の配合量が多くなりすぎると、成形体を得る場合の充填率が低くなり、いずれの場合にも、機械加工時の加工応力に耐えられない等の影響があるので好ましくない。

(2) 非水硬性粉体

本発明で用いる非水硬性粉体とは、単体では水と接觸しても硬化することのない粉体であり、アルカリ性若しくは酸性状態、あるいは高圧蒸気密閉においてその成分が溶出し、他の既溶出成分と反応して生成物を形成する粉体も含む。非水硬性粉体の具体例としては、水酸化カルシウム粉末、二水石膏粉末、炭酸化カルシウム粉末、スラグ粉末、フライアッシュ粉末、珪石粉末、粘土粉末、シリカフューム粉末等を挙げることができる。非水硬性粉体は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。

【0015】これら非水硬性粉体は、上記水硬性粉体の平均粒径の1/10以下の平均粒径を有することが必要であり、1/100以下の平均粒径を有することが好ましい。粒径の下限値については、特に限定はなく、本発明の効果を阻害しない範囲であればよいが、通常、水硬性粉体の平均粒径の1/500程度以上であることが好ましく、これを下回ると流動性が低下して成形性が低下しやすい。この様な粒径の非水硬性粉体を用いることによって、成形体の成形時の充填率を高め、得られる成形体の空隙率を減少させることができると、成形体の寸法安定性を向上させることができる。

【0016】非水硬性粉体の配合量は、水硬性粉体と非水硬性粉体の合計量を100重量%として、10～50重量%程度とすることが適当であり、25～35重量%程度とすることが好ましい。非水硬性粉体の配合量が少なすぎる場合には、充填率が低くなり、一方、非水硬性粉体の配合量が多くなりすぎると、強度及び充填率が低くなり、いずれの場合にも、成形・硬化後の諸物性、例えば、機械的加工時における欠けの発生、寸法安定性に悪影響を及ぼすために好ましくない。機械的強度を考慮すると、充填率が低くなり過ぎないように、非水硬性粉体の配合量を調節することが好ましい。

(3) 加工性改良剤：加工性改良剤とは、水硬性組成物から形成される成形体の成形性、脱型性、切削・研削性、研削精度等の向上に寄与する性質を有する材料であり、特に、切削・研削性、研削精度の向上に有効な材料である。

【0017】この様な加工性改良剤を含む水硬性組成物によれば、加圧成形時に、加工性改良剤が成形助剤としての機能を発揮することによって成形性が向上し、また、加工性改良剤により、セメント系硬化体のもろさが改良され、得られる成形体が脱型時に何ら損傷を受けることなく脱型され、作業性の向上につながる。また、脆

性材料である水硬性組成物から得られる成形体は、切削の際に亀裂型メカニズムの切削状態を呈し、材料の割れ、欠け等が問題となるが、加工性改良剤を配合することによって、得られる成形体に固体材料としての機械加工性を促すための韧性が付与され、成形体の割れ、欠け等を防止することができる。このため、従来切削加工・研削加工等の機械加工が困難であった水硬性組成物から得られた成形体の加工性を金属材料と同レベルまで改良することが可能となり、旋盤等による切削加工、円筒研削機による研削加工を金属材料と同程度に行うことができ、所望の寸法に対して μm オーダーの精密な加工が可能となる。

【0018】本発明で使用できる加工性改良剤としては、例えば、酢酸ビニル樹脂、酢酸ビニルを含む共重合体樹脂、アクリル樹脂、アクリルを含む共重合体樹脂、ステレン樹脂、ステレンを含む共重合体樹脂、エポキシ樹脂等を例示できる。これらの内で、酢酸ビニルを含む共重合体樹脂としては、酢酸ビニルアクリル共重合体樹脂、酢酸ビニルペオバ共重合体樹脂、酢酸ビニルマレート共重合体樹脂、酢酸ビニルエチレン共重合体樹脂、酢酸ビニルエチレン塩化ビニル共重合体樹脂、酢酸ビニルペオバ3元共重合体樹脂等を例示できる。アクリルモノマーを含む共重合体樹脂としては、アクリル-塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、アクリルスチレン共重合体樹脂、アクリルシリコーン共重合体樹脂等を例示できる。ステレンを含む共重合体樹脂としては、ステレンブタジエン共重合体樹脂等を例示できる。これらの加工性改良剤は、一種単独又は二種以上混合して用いることができる。加工性改良剤は、粉末、エマルジョン等の形態として使用でき、粒径は、通常、单一粒子径として、1 μm 程度以下のものが好ましい。

【0019】加工性改良剤の配合量は、水硬性粉体と非水硬性粉体の合計量100重量部に対して、加工性改良剤の固形分量として、2~18重量部程度とすることが好ましく、5~15重量部程度とすることがより好ましい。加工性改良剤の配合量が少なすぎる場合には、切削加工性が悪くなるので好ましくない。一方、加工性改良剤の配合量が多すぎると、成形性は向上するが、研削精度や研削後の寸法安定性が低下するので好ましくない。

成形体の製造方法

(1) 成形方法：上記した水硬性組成物を用いて成形体を製造するには、まず、上記各成分に必要に応じて水を加えて混合し、これを加圧成形する。

【0020】水の配合量は、水硬性粉体と非水硬性粉体の合計量100重量部に対して、30重量部程度以下とすることが好ましく、25重量部程度以下とすることがより好ましい。なお、乾燥収縮を小さくするためには、水の配合量をできるだけ少なくすることが好ましい。通常、ポリマーエマルジョンは、通常、40~50%程度

でポリマーエマルジョンを用いる場合には、エマルジョン中に含まれる水が混入するので、別途添加する水はできるだけ少なくすることが好ましい。例えば、水硬性粉体と非水硬性粉体の合計量100重量部に対して、ポリマーエマルジョンを18重量部添加する場合には、10重量部程度の水を加えればよい。また、養生中に成形体外部から水分が供給される場合には、水の配合量は、非常に少量とすることができます。

【0021】混合方法については、特に限定はなく、水硬性組成物の各成分を均一に混合できればよいが、水硬性粉体と該水硬性粉体の1/10以下の平均粒径を有する非水硬性粉体を含む組成物を均一に混合するために、は、強力な剪断力を加えることができる混合方法を採用することが好ましく、例えば、リボン型ミキサー、ヘンツェルミキサー、アイリッピミキサー等を用いることができる。この様な剪断力の高い混合機を用いて混合することによって、混合に要する時間を短縮することができる。

【0022】更に、成形時の混合物のハンドリングを良好にするために、混合後、成形する形状に適した大きさに造粒しても良い。造粒方法としては、転動造粒法、圧縮造粒法、攪拌造粒法等の公知の方法を採用すればよい。

【0023】この様にして水硬性組成物を混合した後、該組成物を成形用の型に充填し、加圧成形を行うことによって、所定の形状に成形する。成形方法としては、特に限定はなく、例えば、静水圧プレス、多軸プレス、1軸プレス等の方法を採用できる。加圧する条件としては、計算される理論密度にできる限り近づけるように、プレス圧が高いことが好ましい。プレス圧の下限の条件は、混合物の成形性、水の含有割合、必要とされる寸法精度等によって異なるので、これらの条件に応じて適宜決めればよい。通常、加圧成形の圧力は、0.5~1.5 ton/cm^2 程度とすればよく、0.8~1.2 ton/cm^2 程度とすることが望ましい。成形圧が低すぎる場合には、硬化体が密実とならず、機械的強度が低下し、一方、成形圧が高すぎると、成形体内部からポリマーエマルジョンが流れだし、硬化体の物性が低下し易いので好ましくない。

40 (2) 養生硬化方法：加圧成形後、型から取り出して、十分な強度を有する硬化体となるまで、養生して、硬化させる。養生方法としては、そのまま室温中に放置しても良く、或いは、蒸気養生等を行っても良いが、特に、オートクレーブ中で養生することが好ましい。また、硬化体を形成するための水盤が欠如又は不足している場合には、蒸気養生を行うことが好ましい。

【0024】オートクレーブ養生は、飽和蒸気圧7.15 kg/cm^2 以上、165°C以上で行うことが好ましく、飽和蒸気圧9.10 kg/cm^2 以上で行うことが

例えば、175°Cで養生する場合には、通常、5~15時間程度養生すればよい。なお、加圧成形後、オートクレーブ養生開始前に圧縮強度で5N/mm²程度以上となっていることが好ましい。オートクレーブ養生開始までに十分な強度が発現していない場合には、オートクレーブ養生時に成形体の爆裂等が発生する可能性があるので好ましくない。

【0025】また、蒸気養生は、例えば、60°C程度の温度で10~24時間程度行えばよい。

【0026】以上的方法で得られる成形体は、加工性改良剤を含有する特定の水硬性組成物を用いたことにより、成形性、脱型性、切削性、研削性、研削精度等の特性が良好である。本発明によれば、この様な成形体の表面に、金属皮膜又は金属化合物皮膜を形成することによって、該成形体の表面硬度を向上させて、該成形体に耐摩耗性を付与することができる。更に、形成する皮膜の種類に応じて、電磁波遮蔽性、光学特性、熱遮蔽性、装飾性等の各種特性も付与できる。

【0027】金属皮膜又は金属化合物皮膜の形成方法については、特に限定ではなく、公知の各種の方法を適用できる。この様な方法としては、例えば、湿式めっき、溶射めっき、真空蒸着、スパッタリング、化学蒸着、イオンプレーティング、活性化反応性蒸着法(ARF法)等を例示できる。

【0028】金属皮膜又は金属化合物皮膜は、採用する方法に応じて、常法に従って形成すればよく、皮膜の種類についても、特に限定ではなく、公知の方法で形成可能な金属皮膜又は金属化合物皮膜から、使用目的に応じて適宜種類を決めればよい。金属化合物皮膜としては、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属ホウ化物等の皮膜を例示できる。皮膜の膜厚についても特に限定ではなく、使用目的に応じて、適宜選択すればよい。

【0029】例えば、湿式めっき法によって、めっき皮膜を形成するには、水硬性組成物成形体の表面に導電性を与えるために無電解めっきを行い、次いで、電気めっきを行えばよい無電解めっきは、常法に従って行うことができ、例えば、センシティザーアクチベーター法、キャタリスト法等の公知の方法によって、成形体の表面に無電解めっき用の触媒を付与し、無電解銅めっき液、無電解ニッケルめっき液などの公知の無電解めっき液を用いて、無電解めっき皮膜を形成すればよい。無電解めっき皮膜の厚さについては、特に限定的ではないが、例えば、適度の導電性を付与するために、0.2~0.5μm程度とすればよい。

【0030】次いで、電気めっき法によってめっき皮膜を形成する。電気めっき液の種類については特に限定ではなく、公知の電気めっき液から目的に応じて適宜選択して使用すればよく、例えば、ニッケルめっき液、銅めっき液等を用いることができる。

【0031】通常、無電解めっき皮膜は膜厚が薄いの

で、一度に高電流密度で電気めっきを行うことは避けることが好ましく、例えば、0.5A/dm²程度の比較的低い電流密度で銅めっき皮膜又はニッケルめっき皮膜を1~3μm程度形成し、これを下地メッキとして、例えば、ニッケルめっき皮膜等を5~20μm程度形成することが好ましい。また、必要に応じて、5~20μm程度の厚さのクロムめっき皮膜等を最上層に形成することができる。

【0032】また、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属ホウ化物等の金属化合物の皮膜は、例えば、火炎溶射、プラズマ溶射、爆裂溶射等の溶射法によって、公知の条件に従って形成することができる。

【0033】

【発明の効果】本発明の金属皮膜又は金属化合物皮膜を有する水硬性組成物の成形体は、従来の水硬性組成物の成形体と比較して高い表面硬度を有するために、耐摩耗性が良好である。しかも、成形性、脱型性、切削性、研削性、研削精度等の特性も優れており、種々の形状に容易に成形、加工することができる。さらに、皮膜の種類を選択することによって、導電性、電磁波遮蔽性、光学特性、熱遮蔽性、装飾性等の各種特性を付与でき、電子機械部品への適用も可能である。

【0034】このため、本発明によれば、耐摩耗性が要求される部位にも適用可能であって、しかも、導電性、電磁波遮蔽性、光学特性、熱遮蔽性、装飾性等の各種特性を有する水硬性組成物の成形体を安価に製造することができる。

【0035】

【実施例】以下に、本発明を実施例に基づいて説明する。

【0036】(実施例1) 図1は本発明のめっき層を有する水硬性組成物成形体の断面図を示したものであり、図中、1は水硬性組成成形体、2は触媒層(パラジュウム)、3は無電解めっき方法で形成したニッケル層、4は電気めっき法によって形成した下地ニッケルめっき層、5は電気めっき法によって形成したニッケルめっき層を示す。以下に、この硬化体の製造方法を示す。

【0037】水硬性粉体としてのポルトランドセメント(平均粒径約1.5μm)70重量部、非水硬性粉体としてのシリカヒューム(平均粒径約0.2μm)30重量部、及び加工性改良剤としてのアクリル樹脂10重量部を含む水硬性組成物に、20~30重量部の水を添加し、ヘンシェルミキサーを利用して混合した。

【0038】この混合物を型に充填し、プレス成形機を用いて成形圧500kg/cm²で30×30×10mmの成形体を得た。この成形体を脱型し、50°C/時間の昇温速度で175°C、9.1気圧まで昇温し、175°C、9.1気圧で7時間保持した後、3時間で大気圧まで戻すことによって、オートクレーブ養生を行った。養生後、10mm幅に切断し、30×30×10mmの成

形体1を得た。

【0039】無電解めっき用触媒溶液として、キャタライザー（ズズイオンとパラジウムイオンを混合した溶液）を用い、上記成形体1をキャタライザ溶液中に室温で5分間浸漬し、水洗した後、硫酸水溶液に浸漬して、成形体1の表面部分（30×30mm）に無電解ニッケルめっき用触媒としてパラジウム2を付与した。

【0040】次いで、この成形体1を無電解ニッケルめっき浴（硫酸ニッケル、クエン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム及びアンモニアを含有する水溶液）に30℃で5分間浸漬して、成形体表面に厚さ0.5μmの無電解ニッケル層3を形成した。

【0041】続いて、電気ニッケルめっき液（硫酸ニッケル、塩化ニッケル及びホウ酸を含有する水溶液）を用い、陰極電流密度0.5A/dm²で電気ニッケルめっきを行って厚さ2μmの下地ニッケルめっき層4を形成し、更に、同じ電気ニッケルめっき液を用いて陰極電流密度1A/dm²で電気めっきを行って厚さ1.5μmのニッケルめっき層5を形成した。

【0042】（実施例2）実施例1と同様の方法によつて、水硬性組成物成形体1の表面に、パラジウム触媒層2、無電解ニッケル層3、電気めっき法による下地ニッ*

*ケルめっき層4、電気めっき方法によるニッケルめっき層5を形成した。

【0043】その後、ニッケルめっき表面に、クロムめっき液（クロム酸175g/l及び硫酸0.7g/l）を用いて、液温60℃で、50A/dm²の陰極電流密度で10分間めっきを行い、厚さ20μmの硬質クロム層6を形成した。

【0044】この様にして得られた成形体の断面図を図2に示す。

【0045】（実施例3）実施例1と同様にして水硬性組成物成形体1を製造した後、該成形体1の表面に、爆裂溶射法によってAl₂O₃とTiO₂の混合物からなる被覆層7を形成した。

【0046】形成された皮膜は、溶融点1700℃以上、Al₂O₃ : TiO₂（重量比）=4:1の膜厚200μmの酸化物皮膜であった。

表面硬度試験：実施例1～3で得られた成形体について、ピッカースカたさ試験によって表面硬度を測定した結果を下記表1に示す。なお、比較として、めっき皮膜を形成していない水硬性組成物の成形体の表面硬度も表1に記載する。

表1

表面処理方法	表面硬度(HV)
実施例1 ニッケルめっき	525
実施例2 ニッケルめっき+クロムめっき	900
実施例3 Al ₂ O ₃ +TiO ₂	1250
比較例 無処理	50

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1においてニッケルめっき皮膜を形成した成形体の断面図。

【図2】実施例2においてニッケルめっき皮膜とクロムめっき皮膜を形成した成形体の断面図。

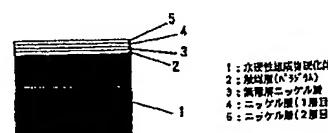
【図3】実施例3においてAl₂O₃とTiO₂の混合物からなる被覆層を形成した成形体の断面図。

【符号の説明】

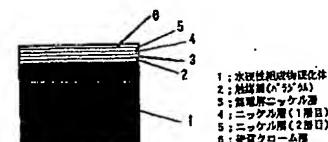
※ 1 水硬性組成物の硬化体
 2 触媒層
 3 無電解ニッケルめっき層
 4 電気ニッケルめっき層
 5 電気ニッケルめっき層
 6 クロムめっき層
 7 Al₂O₃とTiO₂の混合物からなる被覆層

※

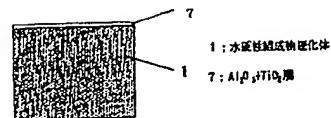
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 小澤 聰
千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セ
メント株式会社建材事業部内

(72)発明者 島田 保彦
千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セ
メント株式会社建材事業部内
Fターム(参考) 4G012 PB04 PB31
4G028 DA01 DB07 DC00